DK 553.78(43-2.45)

Neue Untersuchungen einiger Wiesbadener Quellen.

(Kochbrunnen, Adlerquelle, Drei Lilienquelle, Schützenhofquelle, Faulbrunnen.)

Von

L. Fresenius und **R. Fresenius.**

(Aus dem Chemischen Laboratorium Fresenius, Wiesbaden.)

Im Laufe der letzten Jahre haben wir neue eingehende Analysen der obengenannten Quellen durchgeführt; wir stellen deren Ergebnisse im Nachstehenden zusammen. Wir bringen zunächst für die vier erstgenannten Quellen eine Ionen-Tabelle (Tab. 1), in der die Angaben in Milligrammen auf 1 kg Wasser gegeben sind, dann eine Millimol-Tabelle (Tab. 2) und eine Salz-Tabelle (Tab. 3), ebenfalls in Milligrammen auf 1 kg Mineralwasser, und schließlich eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der physikochemischen Untersuchungen (Tab. 4) und der Analysen der Quellgase (Tab. 5).

Die Tabellen zeigen, daß der Gesamtcharakter der untersuchten Quellen derselbe ist und daß auch Konzentration und Temperatur des Kochbrunnens, der Adlerquelle und der Drei Lilienquelle weitgehend übereinstimmen, während die Schützenhofquelle für beides niedrigere Werte aufweist. Ein Vergleich der Tabellen mit den früheren Analysen läßt auch die Konstanz der Zusammensetzung auf das Klarste hervortreten. Trotz dieses im ganzen so gleichmäßigen Bildes zeigen die einzelnen Quellen doch noch gewisse, ebenfalls im Laufe der Jahre konstante Unterschiede, von denen wir z. B. den verhältnismäßig großen Unterschied im Gehalt an Strontium-Ion zwischen der Drei Lilienquelle (19,76) und dem Kochbrunnen und der Adlerquelle (rund 12 mg) hervorheben. Genau derselbe Unterschied wurde auch schon in früheren Analysen festgestellt.

Was die Unterschiede im Gehalt an Ammoniak und Nitrat-Ion anbetrifft, so verweisen wir auf die Mitteilung von L. Fresenius und H. Lederer [dieses Jahrbuch 80, II (1929), 87], wonach das ursprünglich in Mengen von 0,4—0,5 mg auch im Kochbrunnen vorhandene Nitrat-Ion nach der Entnahme rasch in Nitrit-Ion und vielleicht auch Ammoniak übergeht, sodaß es bei Analysen im Laboratorium nicht mehr gefunden wird.

Die Gehalte an Caesium und Rubidium sind nur im Kochbrunnen genau bestimmt, sie dürften in den anderen Quellen etwa von derselben Größenordnung sein.

Tabelle I. Ionen-Tabelle.

	Koch-brunnen	Adler-quelle	Drei Lilien-quelle	Schützen-hofquelle
Jahr der Untersuchung....	1931	1932	1935	1933
Spez. Gewicht.............	1,0063	1,0063	1,0050	1,0042
Temperatur...............	65,3	64,2	59,2	49,1
In 1 kg des Wassers sind enthalten:	Milligramm:			
Kationen:				
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)...........	95,17	91,57	110,2	91,19
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$).........	2664	2672	2645	2072
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)..........	3,504	4,368	3,477	4,263
Rubidium-Ion ($Rb^{\cdot}$).......	0,389	—	—	—
Caesium-Ion ($Cs^{\cdot}$)..........	0,271	—	—	—
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)....	7,0	5,759	6,934	6,431
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$).........	343,9	346,5	345,9	313,2
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$).......	11,98	12,17	19,76	9,615
Barium-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$).........	0,672	0,278	0,479	0,040
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$).....	47,56	46,76	48,29	35,64
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)...........	3,037	3,399	4,330	1,818
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$).......	0,747	0,613	0,727	0,424
Anionen:				
Nitrat-Ion (NO_3')..........	—	4,267	—	—
Chlor-Ion (Cl')............	4594	4617	4607	3651
Brom-Ion (Br')............	2,508	2,296	2,276	2,114
Jod-Ion (J')..............	0,018	0,023	0,015	0,020
Sulfat-Ion (SO_4'')..........	62,55	66,41	70,53	106,9
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,029	0,033	0,103	0,031
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$).	0,156	0,153	0,094	0,063
Hydrocarbonat-Ion (HCO_3').	595	570	559	430
	8432	8443	8424	6725
Borsäure (meta) (HBO_2)...	4,235	3,150	3,298	2,678
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	83,0	81,05	77,61	64,37
Titansäure (meta) (H_2TiO_3)	—	0,011	—	0,008
	8520	8527	8505	6792
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	234	253	451	259
	8754	8780	8956	7051
Kupfer (Cu) (nachträglich bestimmt)...............	0,001	Spuren	—	0,013

Tabelle II. Milli-Mol-Tabelle.

In 1 kg der verschiedenen Wasser sind enthalten Milli-Mol:

	Koch-brunnen	Adler-quelle	Drei Lilien-quelle	Schützen-hofquelle
Kationen:				
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	2,434	2,342	2,819	2,332
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	115,9	116,2	115,0	90,11
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,5049	0,6293	0,5010	0,6143
Rubidium-Ion ($Rb^{\cdot}$)	0,0046	—	—	—
Caesium-Ion ($Cs^{\cdot}$)	0,0020	—	—	—
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	0,3880	0,3192	0,3844	0,3565
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	8,582	8,648	8,632	7,817
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,1367	0,1389	0,2255	0,1097
Barium-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,0049	0,0020	0,0035	0,0003
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	1,955	1,923	1,986	1,465
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,0544	0,0609	0,0775	0,0326
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,0129	0,0112	0,0132	0,0077
Anionen:				
Nitrat-Ion (NO_3')	—	0,0688	—	—
Chlor-Ion (Cl')	129,6	130,2	129,9	103,0
Brom-Ion (Br')	0,0314	0,0287	0,0285	0,0265
Jod-Ion (J')	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,6512	0,6913	0,7342	1,113
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,0003	0,0003	0,0011	0,0003
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	0,0011	0,0011	0,0007	0,0004
Hydrocarbonat-Ion (HCO_3')	9,76	9,34	9,17	7,05
	270,0	270,6	269,5	214,0
Borsäure (meta) (HBO_2)	0,0966	0,0719	0,0752	0,0611
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	1,063	1,038	0,9940	0,8243
Titansäure (meta) (H_2TiO_3)	—	0,0001	—	0,0001
	271,2	271,7	270,5	214,9
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	5,31	5,76	10,25	5,88
	276,5	277,5	280,8	220,8

Tabelle III. Salztabelle.

Berechnet nach den für das Deutsche Bäderbuch angenommenen Grundsätzen. Die Mineralwasser entsprechen ungefähr einer Lösung, die in 1 kg enthält Milligramm:

	Kochbrunnen	Adlerquelle	Drei Lilienquelle	Schützenhofquelle
Kaliumnitrat (KNO_3)......	—	6,958	—	—
Kaliumchlorid (KCl).......	181,5	169,5	210,2	173,9
Natriumchlorid ($NaCl$).....	6770	6789	6721	5266
Natriumbromid ($NaBr$)....	3,229	2,957	2,931	2,722
Natriumjodid (NaJ).......	0,021	0,027	0,018	0,024
Lithiumchlorid ($LiCl$)......	21,41	26,68	21,24	26,05
Rubidiumchlorid ($RbCl$)...	0,550	—	—	—
Caesiumchlorid ($CsCl$)......	0,363	—	—	—
Ammoniumchlorid (NH_4Cl).	20,76	17,08	20,56	19,07
Calciumchlorid ($CaCl_2$).....	578,2	602,1	623,1	531,6
Calciumsulfat ($CaSO_4$).....	88,64	94,11	99,94	15,15
Calciumhydrophosphat ($CaHPO_4$)..............	0,044	0,047	0,145	0,044
Calciumhydroarsenat ($CaHAsO_4$)..............	0,20	0,192	0,121	0,080
Calciumhydrocarbonat ($Ca/HCO_{3/2}$).............	440,9	410,4	369,3	309,8
Strontiumhydrocarbonat ($Sr/HCO_{3/2}$)..............	28,66	29,12	47,27	23,0
Bariumhydrocarbonat ($Ba/HCO_{3/2}$).............	1,269	0,524	0,905	0,076
Magnesiumhydrocarbonat ($Mg/HCO_{3/2}$).............	286,2	281,4	290,6	214,4
Ferrohydrocarbonat ($Fe/HCO_{3/2}$).............	9,674	10,83	13,79	5,792
Manganohydrocarbonat ($Mn/HCO_{3/2}$).............	2,276	1,976	2,342	1,366
Borsäure (meta) (HBO_2)...	4,235	3,150	3,298	2,678
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3).	83,00	81,05	77,61	64,37
Titansäure (meta) (H_2TiO_3).	—	0,011	—	0,008
	8520	8527	8504	6792
Freies Kohlendioxyd (CO_2).	234	253	451	259
	8754	8780	8955	7051

Tabelle IV.
Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen und der Bestimmung der Radioaktivität.

	Kochbrunnen	Adlerquelle	Drei Lilienquelle	Schützenhofquelle
Wasserstoff-Ionenkonzentration (p_H)	6,81	6,40	6,36	6,43
Zeit nach der Entnahme Min.	4	10	10	15
Wasserstoff-Ionenkonzentration (p_H)	7,84	6,48	6,50	6,52
Zeit nach der Entnahme Min.	78	120	120	120
Spez. Leitfähigkeit rez. Ohm	0,0260	0,02469	0,02389	0,01838
Äquivalente Leitfähigkeit...	183,63	174,0	169,08	162,99
Gefr.-Punktserniedrigung ..	— 0,497°	— 0,494°	— 0,494°	— 0,403°
Osmot. Konzentration	268,7	267,0	267	217,8
Radioaktivität (Mache-Einheiten)	1,3	0,4	4,2	1,6
Gehalt an gelöstem Radium g in 1 Liter	$7{,}2 \cdot 10^{-11}$	$1{,}9 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	ger. Menge
Nur spektralanalytisch erfaßte Elemente	Beryllium	nicht untersucht	Berylium, Aluminium, Kupfer, Zink, Germanium, Molybdän Silber, Zinn, Rubidium	nicht untersucht

Tabelle V. Zusammensetzung der Quellgase.
Raumteile in 1000 Raumteilen Gas.

	Kochbrunnen	Adlerquelle	Schützenhofquelle
Kohlendioxyd (CO_2)..............	842,4	730,4	340,4
Sauerstoff (O_2)....................	5,2	6,6	—
Stickstoff (N_2)	147,4	253,0	659,6
Argon (Ar)	0,05	—	—
Helium (He).........	0,0089	—	—
Radon (Rn)	$6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-12}$
Methan (CH_4)....................	4,9	5,6	—
Kohlenoxyd (CO)	—	4,4	—

Aus der Zusammenstellung in Tab. 4 möchten wir zunächst hervorheben, daß der Kochbrunnen beim Stehen an der Luft außerordentlich viel rascher alkalisch wird als die anderen Quellen. Ferner ist von Interesse, daß in allen Quellen gelöstes Radium bestimmt nachweisbar und mengenmäßig erfaßbar ist. Von den Ergebnissen der Spektralanalyse ist hervorzuheben, daß in den beiden untersuchten Quellen Beryllium nachweisbar ist. Diese Tatsache ist von Interesse im Zusammenhang mit den neueren Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Radioaktivität von Tiefenwässern und ihren Gehalten an Lithium, das ja ebenfalls in allen Quellen reichlich vorkommt, und an Beryllium[1]).

Im übrigen ist zur Spektralanalyse zu bemerken, daß die Untersuchung der Drei Lilienquelle Ende 1935 vorgenommen wurde, während der Kochbrunnen als erste von uns spektralanalytisch untersuchte Quelle vor 5 Jahren untersucht wurde. Die damals sehr sorgfältig gemachten Aufnahmen enthalten in der Tat als sonst nicht bestimmtes Element nur die Linien des Berylliums, außerdem natürlich auch die in der Ionen-Tabelle enthaltenen Metall-Ionen, einschließlich Kupfer. In der Drei Lilienquelle wurden nun sehr viel mehr sonst nicht bestimmte Elemente gefunden. Wir müssen dahingestellt lassen, ob alle diese Stoffe tatsächlich im Kochbrunnen nicht vorhanden sind oder ob auch die Verbesserungen unserer Versuchsmethodik eine gewisse Rolle spielen.

Eine zahlenmäßige Zusammenstellung unserer Messungen der katalytischen Wirksamkeit der Wiesbadener Quellen werden wir demnächst an anderer Stelle zusammen mit den Untersuchungsergebnissen an zahlreichen anderen Quellen veröffentlichen und dabei auch die Ursachen dieser Wirkungen und ihrer Veränderungen mit der Zeit erörtern. In diesem Zusammenhang beschränken wir uns auf die Feststellung, daß bei allen 4 in den ersten Tabellen behandelten Quellen auch eine erhebliche Wirkung im Sinne einer Katalase und der Peroxydase nachweisbar ist. Es läßt sich in allen Fällen zeigen, daß diese Wirkung in erster Linie auf die Gegenwart von Ferro- und Mangano-Ion zurückzuführen ist und daß ihre gesetzmäßige Änderung im Zusammenhang mit der Änderung der p_H-Werte steht. Sobald das Wasser alkalisch wird, beteiligt sich auch das Mangan an der Reaktion, und die charakteristischen Einzelunterschiede zwischen den verschiedenen Quellen stehen in bester Übereinstimmung mit der verschieden raschen Veränderung des p_H-Wertes und den verschiedenen Gehalten an Eisen und Mangan in den einzelnen Quellen. So zeigt der Kochbrunnen, bei dem die Manganwirkung sehr frühzeitig eintritt, fast von Anfang an hohe, nur langsam und gleichmäßig abfallende Werte für die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Adler- und Drei-Lilienquelle werden die Höchstwerte erst nach einiger Zeit erreicht, wenn auch die

[1]) Vergleiche hierzu H. J. Born, Der Heliumgehalt nichtstrahlender Mineralien und seine Bedeutung. Naturwisssenschaften **24** (1936) 73.

Manganwirkung beginnt. Die Schützenhofquelle zeigt wesentlich niedrigere, aber gleichmäßig verlaufende Werte.

In der Tab. 5 sind beim Kochbrunnen auch die von der geologischen Landesanstalt in Berlin in von uns entnommenen Gasproben bestimmten Werte für die Gehalte an Argon und Helium mit angeführt. In den anderen Quellgasen sind die Edelgase mit beim Stickstoff enthalten. Die Drei Lilienquelle führt nur so geringe Gasmengen mit, daß wir bisher keine Untersuchung der Gase vorgenommen haben.

In den Tabellen 6 und 7 sind schließlich noch die Ergebnisse einer abgekürzten Analyse des Faulbrunnens enthalten. Dieselbe wurde ausgeführt, weil gelegentlich Vermutungen über besondere Heilkräfte dieses Wassers aufgetaucht waren. Die Tabellen lassen erkennen, daß die Faulbrunnenquelle zwar kalt und verdünnter als die übrigen Wiesbadener Quellen ist, daß sie aber ebenfalls das charakteristische Natriumchlorid/Calciumchloridverhältnis zeigt und daß auch in ihr Beryllium nachweisbar ist.

Tabelle VI. Faulbrunnen; Ionentabelle.
Entnahme 18. 11. 1930. — Quellentemperatur 13,6°. — Wasserstoff-Ionen-Konzentration (pH) = 6,95.
In 1 kg des Wassers des Faulbrunnens sind enthalten.

Kationen	Milli-gramm	Milli-Mol
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	63,99	1,639
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	1296	56,37
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	4,16	0,2306
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)................	227,6	5,679
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	26,89	1,106
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	1,83	0,0327
Anionen		
Chlor-Ion (Cl')	2291	64,62
Sulfat-Ion (SO_4'')................	77,91	0,8111
Hydrocarbonat-Ion (HCO_3')	343,8	5,638
	4333	136,13
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	67,13	0,8598
	4400	136,99
Freie Kohlensäure (CO_2).........	243,5	5,535
	4644	142,5

Tabelle VII. Faulbrunnen; Salztabelle.

Berechnet nach den für das Deutsche Bäderbuch angenommenen Grundsätzen. Das Mineralwasser entspricht ungefähr einer Lösung, die in 1 kg enthält Milligramm:

Kaliumchlorid (KCl)	122
Natriumchlorid ($NaCl$)	3295
Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	12,34
Calciumchlorid ($CaCl_2$)	354,3
Calciumsulfat ($CaSO_4$)	110,4
Calciumhydrocarbonat ($Ca/HCO_3/_2$)	271,6
Magnesiumhydrocarbonat ($Mg/HCO_3/_2$)	161,9
Ferrohydrocarbonat ($Fe/HCO_3/_2$)	5,82
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	67,13
	4400
Freie Kohlensäure (CO_2)	243,5
	4644

Das Wasser enthält durch den Geruch nachweisbare, aber quantitativ nicht bestimmbare Mengen von Schwefelwasserstoff (Faulbrunnen).

Spektralanalytisch wurden außer den angeführten Elementen noch nachgewiesen Lithium, Beryllium, Aluminium, Mangan, Kupfer und Bor.